

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-155010

(43)Date of publication of application : 03.06.2004

---

(51)Int.Cl. B41M 5/26

B41J 2/32

B41M 5/30

B41M 5/34

B42D 15/10

---

(21)Application number : 2002- (71)Applicant : SONY CORP  
322105

(22)Date of filing : 06.11.2002 (72)Inventor : TSUBOI HISANORI  
KISHII NORIYUKI  
KURIHARA KENICHI

---

(54) REVERSIBLE MULTICOLOR RECORDING MEDIUM AND RECORDING  
METHOD USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a reversible multicolor thermosensitive recording medium, which has a clear contrast with no color fogging and no color

degradation develops even after repeated recording and erasion.

SOLUTION: Recording layers 11-13, each of which includes one of a plurality of the reversible thermosensitive color developing compositions having developing color tones different from one another, are separately and laminatingly formed to the planar direction of a supporting board 1 under the condition that a plurality of the reversible thermosensitive color developing compositions each includes a photothermally converting material generating heat through the absorption of infrared radiation in wavelength ranges different from one another. The layer formed the nearest to the supporting board 1 has the longest absorption peak wavelength among those of the photothermally converting materials included in the recording layers 11-13. The shorter the absorption peak wavelength becomes, the nearer the recording layer lies to the surface layer.

---

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.09.2005

[Date of sending the examiner's  
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]

It dissociates and comes [ laminating ] to form the recording layer which contains two or more reversibility sensible-heat color-enhancing constituents with which coloring color tones differ in the direction of a field of a support substrate, respectively,

Two or more above-mentioned reversibility sensible-heat color-enhancing constituents contain optical-thermal-conversion ingredient which absorbs the infrared radiation of a wavelength region different, respectively, and generates heat,

the layer in which the absorption peak wavelength of optical - thermal-conversion ingredient contained in the above-mentioned recording layer is formed most near the above-mentioned support substrate -- most -- a long wave -- the reversibility multicolor record medium which is merit and is characterized by the thing which go to a surface in order of a laminating, and which it is alike, and it follows and is become short wavelength.

[Claim 2]

The reversibility multicolor record medium according to claim 1 with which at least one of the above-mentioned optical-thermal-conversion ingredients is characterized by being cyanine dye or phthalocyanine system coloring matter.

[Claim 3]

The reversibility multicolor record medium according to claim 1 characterized by carrying out laminating formation of two or more above-mentioned recording layers through a thermal break in the direction of a field of the above-mentioned support substrate, respectively.

[Claim 4]

The reversibility multicolor record medium according to claim 1 or 2 characterized by forming the protective layer in the outermost surface.

[Claim 5]

In the above-mentioned recording layer, the coloring compound which has electron-donative, and \*\* and the subtractive color agent which have electronic receptiveness come to contain,

A reversibility multicolor record medium given in above-mentioned claim 1 characterized by being made as [ change / the above-mentioned recording layer / to two conditions of coloring or a discharge / reversibly ] by the reversible reaction between the coloring compound which has the above-mentioned electron-donative ones, and \*\* and the subtractive color agent which have the above-mentioned electronic receptiveness thru/or any 1 term of 4.

[Claim 6]

It dissociates and comes [ laminating ] to form the recording layer which contains two or more reversibility sensible-heat color-enhancing constituents with which coloring color tones differ in the direction of a field of a support substrate, respectively. Two or more above-mentioned reversibility sensible-heat color-enhancing constituents The absorption peak wavelength of optical - thermal-conversion ingredient which contains optical-thermal-conversion ingredient which absorbs the infrared radiation of a wavelength region different, respectively, and generates heat, and is contained in the above-mentioned recording layer the layer currently formed most near the above-mentioned support substrate -- most -- a long wave -- the reversibility multicolor record medium which is merit and goes to a surface in order of a laminating and was alike, and follows and it was made to serve as short wavelength -- using

It heat-treats and the above-mentioned whole recording layer is beforehand changed into the decolorization condition,

It exposes by irradiating the infrared radiation of the wavelength field chosen corresponding to that as which it was chosen of the above-mentioned recording

layers according to desired image information,

The record approach of the reversibility multicolor record medium characterized by recording the above-mentioned image information by making the above-mentioned recording layer generate heat, and making it coloring-ize alternatively.

[Claim 7]

It dissociates and comes [ laminating ] to form the recording layer which contains two or more reversibility sensible-heat color-enhancing constituents with which coloring color tones differ in the direction of a field of a support substrate, respectively. Two or more above-mentioned reversibility sensible-heat color-enhancing constituents The absorption peak wavelength of optical - thermal-conversion ingredient which contains optical-thermal-conversion ingredient which absorbs the infrared radiation of a wavelength region different, respectively, and generates heat, and is contained in the above-mentioned recording layer the layer currently formed most near the above-mentioned support substrate -- most -- a long wave -- the reversibility multicolor record medium which is merit and goes to a surface in order of a laminating and was alike, and follows and it was made to serve as short wavelength -- using

It heat-treats and the above-mentioned whole recording layer is beforehand changed into the coloring condition,

It exposes by irradiating the infrared radiation of the wavelength field chosen corresponding to that as which it was chosen of the above-mentioned recording layers according to desired image information,

The record approach of the reversibility multicolor record medium characterized by recording the above-mentioned image information by making the above-mentioned recording layer generate heat, and decolorization-izing alternatively.

---

#### DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention is concerned with the reversibility multicolor record medium for recording an image or data, and the record approach using this.

[0002]

[Description of the Prior Art]

In recent years, the need for a lilac ITABURU record technique is strongly recognized from the earth environment-standpoint. Paperless-ization at office or a home is progressing by making the advance of the network technique of a computer, communication technology, OA equipment, an archive medium, storage media, etc. into a background.

[0003]

The record medium in which informational record and informational elimination are possible, and the so-called reversibility thermal recording medium are reversibly put in practical use in the application of visualization of the balance, other recording information, etc., and legible-izing with the spread of various prepaid cards, a point card, a credit card, IC cards, etc. by the heat which is one of the display media replaced with printed matter, and it is further put in practical use also in a copying machine and a printer application.

[0004]

The record approach using an above reversibility thermal recording medium and this above is indicated by the following patent reference 1 - 4 grades, for example. these be the record media which distributed an organic low-molecular matter during the so-called low-molecular distribution type , i.e. , a resin base material , and since it be what change dispersion of light by the heat history and change a recording layer to nebula or a transparence condition and have the fault that the contrast of the image formation section and an image unformed part be inadequate , only the medium which raised contrast be put in practical use by prepare a reflecting layer in the bottom of a recording layer .

[0005]

On the other hand, the record medium which has the recording layer by which the leuco color which is an electron-donating coloring compound, and \*\* and a subtractive color agent were distributed during the leuco color type, i.e., a resin base material, and the record approach using this are indicated by the following patent reference 5-9. In these, the amphoteric compound which has the acidic group which makes a leuco color color, and the basic group which decolorizes the colored leuco color as \*\* and a subtractive color agent, or the phenolic compound with long-chain alkyl is used. In order that this record medium and the record approach may use coloring of the leuco color itself, as compared with a low-molecular distribution type, contrast and visibility are good and are being put in practical use widely in recent years.

[0006]

In the conventional technique currently indicated with each above-mentioned patent reference, only two kinds of colors of the color of the ingredient of a base material, i.e., the color of natural complexion, and the color discolored with heat can be expressed. However, in recent years, the demand to carrying out color discernment and recording a display and the various data of a multi-colored picture image for visibility or the improvement in fashionability, is increasing very much.

On the other hand, the record approach which applies the above-mentioned conventional approach and displays a multi-colored picture image is proposed variously.

[0007]

In the following patent reference 10-12, it is visualizing or concealing the layer distinguished by different color by multiple color with and a particle by the low-molecular distribution type recording layer, and the record medium which performs a multicolor display, and the record approach using this are indicated. However, in the record medium of such a configuration, a recording layer could not conceal a lower layer color completely, but the color of a base material was

transparent, and high contrast was not acquired.

[0008]

In the following patent reference 13 and 14, although the indication about the reversibility sensible-heat multicolor record medium using a leuco color is made, since it is what has the repeat unit from which a hue differs in a field, the surface ratio on which each hue is actually recorded is small. Consequently, the recorded image had the problem that only a thin image could be obtained very darkly.

[0009]

In the following patent reference 15-23, the indication about the reversibility sensible-heat multicolor record medium of a configuration of having been formed in the condition of having separated the recording layer using the leuco color from which coloring temperature, decolorization temperature, a cooling rate, etc. differ, and having become independent is made.

However, good contrast is not acquired the top where the temperature control by record heat sources, such as a thermal head, is difficult, but it has the problem that the fogging of a color is unavoidable. Furthermore, it is very difficult to control multiple color-ization of three or more colors only by the difference between whenever [ by a thermal head etc. / stoving temperature ], and/or, the cooling rate after heating.

[0010]

In the reversibility sensible-heat multicolor record medium of a configuration of having, formed the recording layer using a leuco color in the condition of having dissociated and become independent, in the following patent reference 24 on the other hand, the indication about the record approach which heats only the recording layer of arbitration and is made to color by optical-thermal conversion by laser light is made. According to this approach, according to the effectiveness of the wavelength selection nature of optical-thermal-conversion layer, only the recording layer of arbitration can be made to color and the problem of the fogging of a color which was a problem in the conventional reversibility multicolor record medium may be able to be solved.

[0011]

However, by each above-mentioned patent reference, the examination about the order of a laminating of laser light absorption wavelength and optical-thermal-conversion layer was not made, about making only a desired color color completely, it is inadequate and the problem of a color fogging was not yet solved enough.

[0012]

[Patent reference 1]

JP,54-119377,A

[Patent reference 2]

JP,55-154198,A

[Patent reference 3]

JP,63-39377,A

[Patent reference 4]

JP,63-41186,A

[Patent reference 5]

JP,2-188293,A

[Patent reference 6]

JP,2-188294,A

[Patent reference 7]

JP,5-124360,A

[Patent reference 8]

JP,7-108761,A

[Patent reference 9]

JP,7-188294,A

[Patent reference 10]

JP,5-62189,A

[Patent reference 11]

JP,8-80682,A

[Patent reference 12]

JP,2000-198275,A

[Patent reference 13]

JP,8-58245,A

[Patent reference 14]

JP,2000-25338,A

[Patent reference 15]

JP,6-305247,A

[Patent reference 16]

JP,6-328844,A

[Patent reference 17]

JP,6-79970,A

[Patent reference 18]

JP,8-164669,A

[Patent reference 19]

JP,8-300825,A

[Patent reference 20]

JP,9-52445,A

[Patent reference 21]

JP,11-138997,A

[Patent reference 22]

JP,2001-162941,A

[Patent reference 23]

JP,2002-59654,A

[Patent reference 24]

JP,2001-1645,A

[0013]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

Although the request to multicolor thermal recording is large as mentioned above, and research is done briskly, the present condition is that the record medium which has the recording characteristic which can be satisfied practical, or the

recording method is not yet found out.

[0014]

Then, in this invention, it has the image stability which there is no color fogging, and has clear color developing and reducing and contrast in view of the problem of such a conventional technique, and is satisfactory practically, and the color tone of arbitration is repeated and the record approach using the reversibility multicolor thermal recording medium in which coloring and elimination are possible is offered.

[0015]

[Means for Solving the Problem]

The reversibility multicolor record medium of this invention two or more reversibility sensible-heat color-enhancing constituents with which coloring color tones differ in the direction of a field of a support substrate The recording layer contained, respectively is dissociated and laminating formed. Two or more reversibility sensible-heat color-enhancing constituents the layer in which the absorption peak wavelength of optical-thermal-conversion ingredient which contains optical-thermal-conversion ingredient which absorbs the infrared radiation of a wavelength region different, respectively, and generates heat, and is contained in a recording layer is formed most near the support substrate -- most -- a long wave -- it is merit and considers as the thing which goes to a surface in order of a laminating and which is alike, follows and serves as short wavelength.

[0016]

The record approach of the reversibility multicolor record medium of this invention two or more reversibility sensible-heat color-enhancing constituents with which coloring color tones differ in the direction of a field of a support substrate The recording layer contained, respectively is dissociated and laminating formed. Two or more reversibility sensible-heat color-enhancing constituents The absorption peak wavelength of optical-thermal-conversion ingredient which contains optical-thermal-conversion ingredient which absorbs

the infrared radiation of a wavelength region different, respectively, and generates heat, and is contained in a recording layer The reversibility multicolor record medium which the layer currently formed most near the support substrate is long wavelength most, and serves as short wavelength as it goes to a surface in order of a laminating is used. It heat-treats and the whole recording layer is beforehand changed into the decolorization condition. First, next Image information shall be recorded by exposing by irradiating the infrared radiation of the wavelength field chosen corresponding to that as which it was chosen of the recording layers according to desired image information, making a recording layer generate heat, and making it coloring-ize alternatively.

[0017]

Moreover, the record approach of the reversibility multicolor record medium of this invention The recording layer which contains two or more reversibility sensible-heat color-enhancing constituents with which coloring color tones differ in the direction of a field of a support substrate, respectively is dissociated and laminating formed. Two or more reversibility sensible-heat color-enhancing constituents The absorption peak wavelength of optical-thermal-conversion ingredient which contains optical-thermal-conversion ingredient which absorbs the infrared radiation of a wavelength region different, respectively, and generates heat, and is contained in a recording layer The reversibility multicolor record medium which the layer currently formed most near the support substrate is long wavelength most, and serves as short wavelength as it goes to a surface in order of a laminating is used. First, heat-treat and the above-mentioned whole recording layer is beforehand changed into the coloring condition. Next, image information shall be recorded by exposing by irradiating the infrared radiation of the wavelength field chosen corresponding to that as which it was chosen of the recording layers according to desired image information, making a recording layer generate heat, and decolorization-izing alternatively.

[0018]

According to this invention, by irradiating the infrared radiation which made

wavelength selection, the recording layer of arbitration was made to generate heat alternatively, and conversion with a clear and reversible coloring condition and a decolorization condition could be performed, and when informational record and informational elimination were performed repeatedly, it has avoided a color fogging and fading.

[0019]

[Embodiment of the Invention]

Although the gestalt of concrete operation of this invention is hereafter explained with reference to a drawing, the reversibility multicolor record medium and its record approach of this invention are not limited to the following examples.

[0020]

The outline sectional view of the reversibility multicolor record medium of this invention is shown in drawing 1.

The laminating of the 1st recording layer 11, the 2nd recording layer 12, and the 3rd recording layer 13 is carried out through thermal breaks 14 and 15 on the support substrate 1, respectively, and this reversibility multicolor record medium 10 has the configuration in which the protective layer 16 was formed at the maximum upper layer.

[0021]

The support substrate 1 is excellent in thermal resistance, and if it is an ingredient with the high dimensional stability of the direction of a flat surface, a well-known ingredient can be conventionally used for it suitably. For example, it can choose from ingredients, such as metallic materials, such as a glass ingredient besides polymeric materials, such as polyester and rigid polyvinyl chloride, and stainless steel, or paper, suitably. However, except transparency applications, such as an over head projector, as for the support substrate 1, it is desirable to form with the ingredient with a high reflection factor to the light which has white or a metal color in order to aim at improvement in the visibility at the time of recording information to the reversibility multicolor record medium 10 finally obtained.

[0022]

Optical-thermal-conversion ingredient which absorbs the infrared radiation of wavelength which shall form using the stable ingredient which can control a recordable decolorization condition and a coloring condition, and is different, respectively, and generates heat shall contain the 1st - the 3rd recording layer 11-13 repeatedly.

[0023]

The 1st - the 3rd recording layer 11-13 are formed by applying the coating which distributed for example, the leuco color, and \*\* and a subtractive color agent in the resin base material.

The 1st - the 3rd recording layer 11-13 are formed using a predetermined leuco color according to the color of the request which each colors. For example, in the 1st - the 3rd recording layer 11-13, if three primary colors are colored, formation of a full color image will be attained as this reversibility multicolor record-medium 10 whole.

[0024]

As a leuco color, the existing color for thermal papers etc. is applicable. The organic acid (it indicates to JP,5-124360,A, JP,7-108761,A, JP,7-188294,A, JP,2001-105733,A, JP,2001-113829,A, etc.) which has the long-chain alkyl group conventionally used for these as a \*\*\*\* subtractive color agent is applicable.

[0025]

The 1st - the 3rd recording layer 11-13 shall contain the infrared absorption coloring matter which has absorption in a wavelength region [ as mentioned above ] different, respectively, and set it to the reversibility multicolor record medium 10 of drawing 1 . Optical - thermal-conversion ingredient with which the 2nd recording layer 12 absorbs the infrared radiation of wavelength lambda 2, the 3rd recording layer 13 absorbs the infrared radiation of wavelength lambda 3, respectively, and the 1st recording layer 11 generates heat the infrared radiation of wavelength lambda 1 shall be contained.

[0026]

Moreover, phthalocyanine dye and cyanine dye which are generally used for a visible wavelength region as near infrared ray absorption coloring matter which does not almost have absorption as an optical - thermal-conversion ingredient contained in the 1st - the 3rd recording layer 11-13, a metal complex color, a gene MONIUMU system color, an aminium system color, an iminium system color, etc. are applicable. Furthermore, in order to make only optical-thermal-conversion ingredient of arbitration generate heat, the absorption band of optical-thermal-conversion ingredient is narrow, and it is desirable to choose the combination of the ingredient which do not overlap mutually. If the 1st recording layer 11 currently formed most near the support substrate 1 is removed from this, an absorption spectrum can prevent a color fogging in a recording layer by making steep cyanine dye or phthalocyanine system coloring matter contain.

[0027]

As resin for the 3rd the 1st a recording layer 11 - 13 formation, a polyvinyl chloride, polyvinyl acetate, a vinyl chloride vinyl acetate copolymer, ethyl cellulose, polystyrene, a styrene system copolymer, phenoxy resin, polyester, aromatic polyester, polyurethane, a polycarbonate, polyacrylic ester, polymethacrylic acid ester, an acrylic-acid system copolymer, a maleic-acid system polymer, polyvinyl alcohol, denaturation polyvinyl alcohol, hydroxyethyl cellulose, a carboxymethyl cellulose, starch, etc. are mentioned, for example. Various additives, such as an ultraviolet ray absorbent, may be used together if needed to these resin.

[0028]

The 1st - the 3rd recording layer 11-13 can form the coating which was made to dissolve or distribute the above-mentioned leuco color, \*\* and a subtractive color agent, optical - thermal-conversion ingredient, and various additives in the above-mentioned resin by using a solvent, and was produced by applying to a predetermined field, respectively.

As for the 1st - the 3rd recording layer 11-13, it is desirable to form in about 1-20 micrometers of thickness, and its about further 1.5-15 micrometers are desirable.

When sufficient coloring concentration will not be obtained if the thickness of a recording layer is too thin, but conversely, and the heat capacity of a recording layer becomes large, it is for color enhancement and decolorization nature to deteriorate. [ too ]

[0029]

It is desirable between the 1st recording layer 11 and the 2nd recording layer 12 to form the thermal breaks 14 and 15 of translucency between the 2nd recording layer 12 and the 3rd recording layer 13, respectively. It is avoided that the heat of the recording layer which adjoins by this conducts, and the effectiveness of preventing the so-called generating of a color fogging is acquired.

[0030]

Thermal breaks 14 and 15 can be conventionally formed using the polymer of well-known translucency. For example, a polyvinyl chloride, polyvinyl acetate, a vinyl chloride vinyl acetate copolymer, ethyl cellulose, polystyrene, a styrene system copolymer, phenoxy resin, polyester, aromatic polyester, polyurethane, a polycarbonate, polyacrylic ester, polymethacrylic acid ester, an acrylic-acid system copolymer, a maleic-acid system polymer, polyvinyl alcohol, denaturation polyvinyl alcohol, hydroxyethyl cellulose, a carboxymethyl cellulose, starch, etc. are mentioned. To these polymers, various additives, such as an ultraviolet ray absorbent, may be used together if needed.

[0031]

Moreover, as thermal breaks 14 and 15, the inorganic film of translucency is also applicable. For example, when a silica, an alumina, a titania, porous carbon, or these porous complex etc. are applied, reduction-ization of thermal conductivity is attained and it is desirable. These can be formed with the sol-gel method which can carry out film formation from a solution layer.

[0032]

As for thermal breaks 14 and 15, it is desirable to form in about 3-100 micrometers of thickness, and its about further 5-50 micrometers are desirable. When sufficient adiabatic efficiency will not be acquired if the thickness of a

thermal break is too thin, but thickness is too thick, it is for thermal conductivity to deteriorate, in case homogeneity heating of the whole record medium mentioned later is carried out, or for translucency to fall.

[0033]

A protective layer 16 can be conventionally formed using well-known ultraviolet-rays hardenability resin and thermosetting resin, and it is [ thickness ] desirable to be referred to as 0.1-20 micrometers and about further 0.5-5 micrometers. When too thick [ if the thickness of a protective layer 16 is too thin, sufficient protective effect will not be acquired, but ], in case homogeneity heating of the whole record medium is carried out, it is for un-arranging [ of being hard coming to carry out heat transfer ] to arise.

[0034]

Next, the principle which performs multicolor record is explained using the reversibility multicolor record medium 10 shown in drawing 1 .

[0035]

First, the 1st principle of multicolor record is explained.

The reversibility multicolor record medium 10 shown in drawing 1 is completely heated at the temperature which is extent which each recording layer decolorizes, for example, the temperature which is about 120 degrees C, and the 1st - the 3rd recording layer 11-13 are beforehand changed into the decolorization condition. Namely, in this condition, it shall be in the condition that the color of the support substrate 1 is exposed.

[0036]

Next, the infrared radiation which chose wavelength and an output as arbitration at the part of the arbitration of the reversibility multicolor record medium 10 is irradiated with semiconductor laser etc.

For example, when making the 1st recording layer 11 color, the 1st recording layer 11 irradiates the infrared radiation of wavelength lambda 1 with the energy of extent which reaches coloring temperature, make optical - thermal-conversion ingredient generate heat, the coloring reaction between an electron-donating

coloring compound, and \*\*\*\*\* and a subtractive color agent is made to cause, and an exposure part is made to color.

The energy of extent which reaches coloring temperature in the infrared radiation of wavelength  $\lambda_2$  and  $\lambda_3$ , respectively can be irradiated, each optical - thermal-conversion ingredient can be made to be able to generate heat, and an exposure part can be made similarly to color also about the 2nd recording layer 12 and 3rd recording layer 13. By doing in this way, the part of the arbitration of the reversibility multicolor record medium 10 can be made to color, and it becomes recordable [ full color image formation or various information ].

[0037]

Moreover, it can be made to decolorization-ize in the recording layer made to color as mentioned above by the 1st - the 3rd recording layer 11-13 irradiating the infrared radiation of the wavelength of arbitration further with the energy of extent which reaches decolorization temperature, making each optical-thermal-conversion ingredient generate heat, and making the decolorization reaction between an electron-donating coloring compound, and \*\*\*\*\* and a subtractive color agent cause.

[0038]

Furthermore, recording information and an image can be eliminated and recording again is possible the temperature which is extent to which all recording layers decolorize a part for coloring-izing or the whole reversibility multicolor record medium 10 made to decolorization-ize as mentioned above, for example, by heating uniformly at 120 degrees C, by repeating the actuation mentioned above.

[0039]

Next, the 2nd principle of multicolor record is explained.

It heats completely, and ranks second and cools at the temperature which is extent to which each recording layer colors the reversibility multicolor record medium 10 shown in drawing 1 , for example, the elevated temperature which is about 200 degrees C, and the 1st - the 3rd recording layer 11-13 are altogether

changed into the coloring condition beforehand.

[0040]

Next, the infrared radiation which chose wavelength and an output as arbitration at the part of the arbitration of the reversibility multicolor record medium 10 is irradiated with semiconductor laser etc.

For example, in decolorizing the 1st recording layer 11, irradiate with the energy which is extent to which the 1st recording layer 11 decolorizes the infrared radiation of wavelength lambda 1, optical - thermal-conversion ingredient is made to generate heat, and it makes a recording layer 11 into a decolorization condition. Similarly, also about the 2nd recording layer 12 and 3rd recording layer 13, the infrared radiation of wavelength lambda2 and lambda3 can be irradiated with the energy of extent which reaches decolorization temperature, respectively, each optical - thermal-conversion ingredient can be made to be able to generate heat, and an exposure part can be decolorized. By doing in this way, the part of the arbitration of the reversibility multicolor record medium 10 can be decolorized, and it becomes recordable [ full color image formation or various information ].

[0041]

Moreover, it can be made to coloring-ize in the recording layer decolorized as mentioned above by the 1st - the 3rd recording layer 11-13 irradiating the infrared radiation of the wavelength of arbitration further with the energy of extent which reaches coloring temperature, making each optical-thermal-conversion ingredient generate heat, and making the coloring reaction between an electron-donative coloring compound, and electron-donative electron-donative \*\* and subtractive color agent cause.

[0042]

Furthermore, recording information and an image can be eliminated and it becomes recordable the temperature which is extent which all recording layers color a part for coloring-izing or the whole reversibility multicolor record medium 10 made to decolorization-ize as mentioned above, for example, by heating uniformly and subsequently cooling at 200 degrees C, again by repeating the

above-mentioned actuation and performing it.

[0043]

Whether which approach is applied among the record approaches mentioned above to the reversibility multicolor record medium 10 of this invention chooses suitably according to the engine performance of the property of a recording layer, and the record light source. For example, a recording layer is heated at an elevated temperature and it considers as the coloring condition, and you may form as a layer of the so-called positive type decolorized at the temperature not more than it, it considers as the decolorization condition at the elevated temperature, and you may form as a layer of the so-called negative mold colored at the temperature not more than it (for example, JP,8-197853,A).

[0044]

Next, the order of a laminating of the recording layer which constitutes the reversible multicolor record medium 10 of this invention is explained.

The absorption spectrum of the cyanine dye of an example of optical-thermal-conversion ingredient contained, respectively is shown in the 1st recording layer 11 - the 3rd recording layer 13 at drawing 2 .

Although the long wavelength side of an absorption spectrum of an absorption peak is very sharp as shown in drawing, the short wavelength side is comparatively gently-sloping.

[0045]

As shown in drawing 2 , the wavelength of the infrared radiation to irradiate is  $\lambda_3 < \lambda_2 < \lambda_1$ . As the reversibility multicolor record medium 10 of this invention is shown in drawing 1 , the laminating of the 1st recording layer 11 whose absorption peak wavelength is  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ , and  $\lambda_3$ , respectively - the 3rd recording layer 13 is carried out one by one on the support substrate 1. That is, the laminating shall be carried out to order from the recording layer which contains optical-thermal-conversion ingredient (infrared absorption agent) with long absorption peak wavelength from the support substrate 1 side.

[0046]

When the infrared radiation of wavelength lambda 3 is irradiated, it can be absorbed only by the 3rd recording layer 13, and can generate heat, and only this 3rd recording layer 13 can be made to color in the reversibility multicolor record medium of such a configuration. When the infrared radiation of the long wave length lambda 2 is irradiated rather than lambda 3, it penetrates without being absorbed in the 3rd recording layer 13, it can be absorbed only by the 2nd recording layer 12, and can generate heat, and only this 2nd recording layer 12 can be made similarly to color.

Moreover, when the infrared radiation of the long wave length lambda 1 is irradiated rather than lambda2 and lambda3, it penetrates without being absorbed in the 3rd recording layer 13 and 2nd recording layer 12, and it can be absorbed only by the 1st recording layer 11, and can generate heat, and only this 1st recording layer 11 can be made to color.

[0047]

As shown in drawing 3 , absorption peak wavelength on the other hand, the 1st recording layer 21 which is lambda1, lambda2, and lambda3 ( $\lambda_3 < \lambda_2 < \lambda_1$ ), respectively - the 3rd recording layer 23 The record medium 20 of a configuration of that the laminating is carried out to order from the recording layer containing optical-thermal-conversion ingredient (infrared absorption agent) with short absorption peak wavelength was produced from the support substrate 2 side like the 3rd recording layer 23, the 2nd recording layer 22, and the 1st recording layer 21.

[0048]

When the infrared radiation of wavelength lambda 1 is irradiated to this record medium 20, it can be absorbed only by the 1st recording layer 21, and can generate heat, and only the 1st recording layer 21 can be made to color. However, before the absorption spectrum of cyanine dye and phthalocyanine system coloring matter reaches the 2nd recording layer 22, it is absorbed by the 1st upper recording layer 21, and will make the 1st recording layer 21 color by

the short wavelength side of an absorption peak, since it is comparatively gently-sloping as shown in drawing 2 when the infrared radiation of wavelength lambda 2 is irradiated.

Before reaching the 3rd recording layer 23, it is absorbed by the 1st upper recording layer 21 and 2nd upper recording layer 22, and these recording layers will be made similarly, to color, when the infrared radiation of wavelength lambda 3 is irradiated.

Thus, if the laminating of the recording layer containing optical-thermal-conversion ingredient (infrared absorption agent) with long absorption peak wavelength is carried out to the upper layer of the recording layer containing optical-thermal-conversion ingredient (infrared absorption agent) with short absorption peak wavelength, it cannot make only a desired recording layer color, but a color fogging will occur.

[0049]

As mentioned above, in using near-infrared absorption coloring matter as an optical - thermal-conversion ingredient, it becomes possible to prevent the fogging of a coloring color tone by carrying out a laminating to the configuration of the absorption spectrum of coloring matter one by one in consideration of the order of a laminating of the recording layer containing optical-thermal-conversion ingredient from the recording layer in which absorption peak wavelength contains optical long-thermal-conversion ingredient (infrared absorption agent) from a support substrate side.

[0050]

Moreover, since it mentioned above, if the recording layer formed most near the support substrate is removed, it is desirable that the long wavelength side of an absorption peak uses sharp cyanine dye or phthalocyanine system coloring matter in an absorption spectrum.

[0051]

[Example]

Next, although a concrete example and the example of a comparison are given

and explained about this invention, the reversibility multicolor record medium and its record approach of this invention are not limited to the example shown below. [0052]

[Example 1]

In this example, as shown in drawing 1, the record medium with which the laminating of the 1st recording layer 11, a thermal break 14, the 2nd recording layer 12, a thermal break 15, the 3rd recording layer 13, and the protective layer 16 was carried out one by one on the support substrate 1 and which has the so-called reversibility recording layer of three layers was produced.

[0053]

As a support substrate 1, the polyethylene terephthalate substrate of white with a thickness of 1mm was prepared. Next, as the 1st recording layer 11, the following constituent was applied with the wire bar on the support substrate 1, stoving processing was performed for 5 minutes at 110 degrees C, and the recording layer which cyanogen can be made to color was formed in 6 micrometers of thickness.

The absorbance in light with a wavelength [ of the 1st recording layer 11 ] of 980nm was 1.0.

[0054]

(Constituent)

Leuco color (the product made from the Yamada chemical industry: H-3035(following [-ized 1]):1 weight section)

[0055]

[Formula 1]



[0056]

\*\*\*\* subtractive-color agent (matter shown in [-ized [ following ] 2]): Four weight sections

[0057]

[Formula 2]



[0058]

Vinyl chloride vinyl acetate copolymer: Ten weight sections

(90% of vinyl chlorides, 10% of vinyl acetate, average molecular weight 115000 (M. W.))

Cyanine system infrared-absorption coloring matter: The 0.30 weight sections

(H. Absorption wavelength peak 980nm in the inside of the product made from W.SANDS, solvent deasphalting8956, and a recording layer)

Tetrahydrofuran (THF): The 140 weight sections

[0059]

On the 1st recording layer 11 formed as mentioned above, the polyvinyl alcohol water solution was applied, it dried, and the thermal break 14 of 20 micrometers of thickness was formed.

[0060]

On the thermal break 14, the following constituent was applied with the wire bar as the 2nd recording layer 12, stoving processing was performed for 5 minutes at 110 degrees C, and the layer which magenta can be made to color was formed in 6 micrometers of thickness.

The absorbance in light with a wavelength [ of the 2nd recording layer 12 ] of 860nm was 1.0.

[0061]

(Constituent)

Leuco color (the Hodogaya chemistry company make: Red DCF(following [-ized 3]):2 weight section)

[0062]

[Formula 3]



[0063]

\*\*\*\* subtractive-color agent (matter shown in [-ized [ following ] 4]): Four weight sections

[0064]

[Formula 4]



[0065]

Vinyl chloride vinyl acetate copolymer: Ten weight sections

(90% of vinyl chlorides, 10% of vinyl acetate, M.W.115000)

Cyanine system infrared-absorption coloring matter: The 0.12 weight sections

(Absorption wavelength peak 860nm in the inside of the Hayashibara

Biochemical Laboratories make, NK-5706, and a recording layer)

Tetrahydrofuran (THF): The 140 weight sections

[0066]

On the 2nd recording layer 12 formed as mentioned above, the polyvinyl alcohol water solution was applied, it dried, and the thermal break 15 of 20 micrometers of thickness was formed.

[0067]

On the above-mentioned thermal break 15, the following constituent was applied with the wire bar as the 3rd recording layer 13, stoving processing was performed for 5 minutes at 110 degrees C, and the layer which yellow can be made to color was formed in 6 micrometers of thickness.

The absorbance in light with a wavelength [ of the 3rd recording layer 13 ] of 795nm was 1.0.

[0068]

(Constituent)

Leuco color (fluoran compound:  $\lambda_{\text{max}} \approx 490\text{nm}$ ): Two weight sections  
\*\*\*\* subtractive-color agent (matter shown in [-ized [ following ] 5]): Four weight  
sections

[0069]

[Formula 5]



[0070]

Vinyl chloride vinyl acetate copolymer: Ten weight sections  
(90% of vinyl chlorides, 10% of vinyl acetate, M.W.115000)  
Cyanine system infrared-absorption coloring matter: The 0.08 weight sections  
(Absorption wavelength peak 795nm in the inside of the Nippon Kayaku make,  
CY-10, and a recording layer)

Tetrahydrofuran (THF): The 140 weight sections

[0071]

On the 3rd recording layer 13 of the above, ultraviolet-rays hardenability resin  
was used, the protective layer 16 of about 2 micrometers of thickness was  
formed, and the reversibility multicolor record medium 10 made into the purpose  
was produced.

[0072]

The reversibility multicolor record medium 10 produced as mentioned above was  
uniformly heated using the ceramic bar heated at 120 degrees C, and what  
changed the 1st - the 3rd recording layer 11-13 into the decolorization condition  
was made into the sample.

[0073]

[Example 2]

Using the ceramic bar which heated the reversibility multicolor record medium 10 produced in the above-mentioned example 1 at 180 degrees C, it heated, and cooled continuously, and the thing which all made coloring-ize beforehand the 1st recording layer 11, the 2nd recording layer 12, and the 3rd recording layer 13 was made into the sample.

[0074]

[The example 1 of a comparison]

In this example, in the reversibility multicolor record medium 10 of an example 1, the order of a laminating of the recording layer containing near infrared ray absorption coloring matter was changed, and the record medium was produced. The outline sectional view of the reversibility multicolor record medium in this example of a comparison is shown in drawing 3.

As a support substrate 2, the polyethylene terephthalate substrate of white with a thickness of 1mm was prepared.

Next, on the support substrate 2, the following constituent was applied with the wire bar as the 3rd recording layer 23, stoving processing was performed for 5 minutes at 110 degrees C, and the recording layer which cyanogen can be made to color was formed in 6 micrometers of thickness.

The absorbance in light with a wavelength [ of the 3rd recording layer 23 ] of 795nm was 1.0.

[0075]

(Constituent)

Leuco color (the product made from the Yamada chemical industry: H-3035(following [-ized 6]):1 weight section)

[0076]

[Formula 6]



[0077]

\*\*\*\* subtractive-color agent (matter shown in [-ized [ following ] 7]): Four weight sections

[0078]

[Formula 7]



[0079]

Vinyl chloride vinyl acetate copolymer: Ten weight sections

(90% of vinyl chlorides, 10% of vinyl acetate, average molecular weight 115000 (M. W.))

Cyanine system infrared-absorption coloring matter: The 0.08 weight sections

(Absorption wavelength peak 795nm in the inside of the Nippon Kayaku make, CY-10, and a recording layer)

Tetrahydrofuran (THF): The 140 weight sections

[0080]

On the 3rd recording layer 23 formed as mentioned above, the polyvinyl alcohol water solution was applied, it dried, and the thermal break 24 of 20 micrometers of thickness was formed.

[0081]

On the above-mentioned thermal break 24, the following constituent was applied with the wire bar as the 2nd recording layer 22, stoving processing was performed for 5 minutes at 110 degrees C, and the layer which magenta can be made to color was formed in 6 micrometers of thickness.

The absorbance in the light with a wavelength of 860nm of the 2nd recording layer 22 was 1.0.

[0082]

(Constituent)

Leuco color (the Hodogaya chemistry company make: Red DCF(following [-ized 8]):2 weight section)

[0083]

[Formula 8]

<input checked="" type="checkbox"/>	
-------------------------------------	--

[0084]

\*\*\*\* subtractive-color agent (matter shown in [-ized [ following ] 9]): Four weight sections

[0085]

[Formula 9]



[0086]

Vinyl chloride vinyl acetate copolymer: Ten weight sections  
(90% of vinyl chlorides, 10% of vinyl acetate, M.W.115000)

Cyanine system infrared-absorption coloring matter: The 0.12 weight sections  
(Absorption wavelength peak 860nm in the inside of the Hayashibara  
Biochemical Laboratories make, NK-5706, and a recording layer)

Tetrahydrofuran (THF): The 140 weight sections

[0087]

On the 2nd recording layer 22 formed as mentioned above, the polyvinyl alcohol  
water solution was applied, it dried, and the thermal break 25 of 20 micrometers  
of thickness was formed.

[0088]

On the thermal break 25, the following constituent was applied with the wire bar  
as the 1st recording layer 21, stoving processing was performed for 5 minutes at  
110 degrees C, and the layer which yellow can be made to color was formed in 6  
micrometers of thickness.

The absorbance in the light with a wavelength of 980nm of the 1st recording  
layer 21 was 1.0.

[0089]

(Constituent)

Leuco color (fluoran compound: lambdamax=490nm): Two weight sections  
\*\*\*\* subtractive-color agent (matter shown in [-ized [ following ] 10]): Four weight sections  
[0090]  
[Formula 10]



[0091]  
Vinyl chloride vinyl acetate copolymer: Ten weight sections  
(90% of vinyl chlorides, 10% of vinyl acetate, M.W.115000)  
Cyanine system infrared-absorption coloring matter: The 0.30 weight sections  
(H. Absorption wavelength peak 980nm in the inside of the product made from  
W.SANDS, solvent deasphalting8956, and a recording layer)  
Tetrahydrofuran (THF): The 140 weight sections

[0092]  
On the 1st recording layer 21, ultraviolet-rays hardenability resin was used, the protective layer 26 of about 2 micrometers of thickness was formed, and the reversibility multicolor record medium 20 made into the purpose was produced.

[0093]  
The reversibility multicolor record medium produced as mentioned above was uniformly heated using the ceramic bar heated at 120 degrees C, and what changed the 1st recording layer 21, the 2nd recording layer 22, and the 3rd recording layer 23 into the decolorization condition was made into the sample.

[0094]  
[The example 2 of a comparison]  
Using the ceramic bar which heated the reversibility multicolor record medium 20

produced in the example 1 of a comparison mentioned above at 180 degrees C, it heated, and cooled continuously, and the thing which all made coloring-ize beforehand the 1st recording layer 21, the 2nd recording layer 22, and the 3rd recording layer 23 was made into the sample.

[0095]

About the sample of each record medium produced as mentioned above, the solid image was recorded by the record approach 1 and the record approach 2 which are shown below, and color tone measurement evaluation and characterization of repeat record elimination were performed.

[0096]

(The record approach 1)

The line was recorded for wavelength the output of 300mW of 795nm, wavelength the output of 500mW of 860nm, wavelength the output of 550mW of 980nm, and spot configuration 20micrometerx200micrometer semiconductor laser light on the location of the arbitration of the reversibility multicolor record-medium sample produced in the example 1 and the example 1 of a comparison which were mentioned above by respectively independent or irradiating, making coincidence scan at the rate of 4000 mm/sec. This was repeated at intervals of 20 micrometers, and the solid image was recorded as a result.

[0097]

(The record approach 2)

The line was recorded for wavelength the output of 300mW of 795nm, wavelength the output of 500mW of 860nm, wavelength the output of 550mW of 980nm, and spot configuration 50micrometerx200micrometer semiconductor laser light on the location of the arbitration of the reversibility multicolor record-medium sample produced in the example 2 mentioned above and the example 2 of a comparison by respectively independent or irradiating, making coincidence scan at the rate of 4000 mm/sec. This was repeated at intervals of 30 micrometers, and the solid image was recorded as a result.

[0098]

(Color tone measurement)

About the above (the record approach 1) and (the record approach 2) the recorded sample, the reflection factor was measured with the recording spectrophotometer equipped with an integrating sphere, and it asked for the chromaticity to D light source of the recorded image.

[0099]

(Repeat characterization)

it came out to the location of the arbitration of a reversibility multicolor record-medium sample by the above (the record approach 1), the solid image was recorded, and the trial eliminated with a 120-degree C ceramic bar was repeatedly performed to the same location of each record medium 100 times. The approach of showing the color tone of the location which recorded above (color tone measurement) estimated.

[0100]

[Evaluation result 1]

About the reversibility multicolor record medium produced in the above-mentioned example 1 and the example 1 of a comparison, it writes in by the above (the record approach 1), and the result of having evaluated the color tone of the recorded image is shown in the following table 1.

In addition, the laser light irradiated in Table 1 was expressed with O, and the laser light which was not irradiated was expressed with x.

[0101]

[Table 1]



[0102]

As shown in the above-mentioned table 1, when the laser light of three kinds of wavelength was independently irradiated in the reversibility multicolor record medium of an example 1, only the predetermined recording layer which has an absorption peak in each could be made to color, and a clear color tone and a clear image were obtained. Moreover, when it irradiated combining two or more kinds in the laser light of three kinds of wavelength, the predetermined recording layer which has an absorption peak in each laser light could be made to color, red, Green, blue, and combination color like black were obtained, and the clear full color display was able to be performed.

[0103]

On the other hand, although the 1st recording layer 21 shown in drawing 3 was made to color and the display of yellow was made in the reversibility multicolor record medium of the example 1 of a comparison when laser light with a wavelength of 980nm was irradiated Since the absorption spectrum was gently-sloping in the short wavelength side of an absorption peak as shown in drawing 2 when laser light with a wavelength of 860nm was irradiated, not only the 2nd recording layer 22 but the 1st recording layer 21 was made to color, and the color

tone became red.

Moreover, when laser light with a wavelength of 800nm was irradiated, not only the 3rd recording layer 23 but the 1st recording layer 21 and 2nd recording layer 22 were made to color similarly, and the color tone became gray.

That is, in the reversibility multicolor record medium of the example 1 of a comparison, recording layers 22 and 23 other than the maximum upper recording layer, i.e., the 2nd and 3rd recording layers in drawing 3, could not be made to color independently, but color specification became not clear.

[0104]

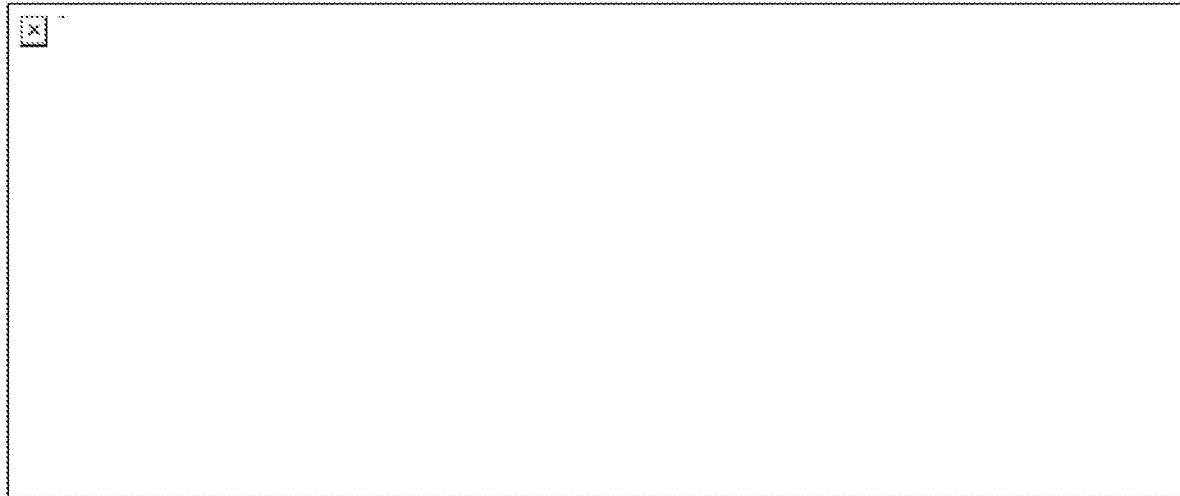
### [Evaluation result 2]

About the record medium of the above-mentioned example 2 and the example 2 of a comparison, it writes in by the above (the record approach 2), and the result of having evaluated the color tone of the recorded image is shown in the following table 2.

In addition, the laser light irradiated in Table 2 was expressed with O, and the laser light which was not irradiated was expressed with x.

[0105]

[Table 2]



[01061]

As shown in the above-mentioned table 2, it sets to the reversibility multicolor record medium of an example 2. When the laser light of three kinds of wavelength is irradiated independently [ when only the predetermined recording layer which has an absorption peak in each can be decolorized, and desired combination color can be displayed clearly and it irradiates combining two or more kinds in the laser light of three kinds of wavelength ] The predetermined recording layer which has an absorption peak in each laser light could be decolorized, desired color specification was performed, and the full color display clear as a whole was able to be performed.

[0107]

On the other hand, although the 1st recording layer 21 shown in drawing 3 was decolorized and the blue display was made in the reversibility multicolor record medium of the example 2 of a comparison when laser light with a wavelength of 980nm was irradiated Since the absorption spectrum was gently-sloping in the short wavelength side of an absorption peak as shown in drawing 2 when laser light with a wavelength of 860nm was irradiated, not only the 2nd recording layer 22 but the 1st recording layer 21 was decolorized, and the color tone became cyanogen.

Moreover, when laser light with a wavelength of 800nm was irradiated, similarly, not only the 3rd recording layer 23 but the 1st recording layer 21 and 2nd recording layer 22 were made to fadeize, and the color tone became gray. That is, in the reversibility multicolor record medium of the example 2 of a comparison, recording layers 22 and 23 other than the maximum upper recording layer, i.e., the 2nd and 3rd recording layers in drawing 3 , could not be decolorized independently, and color specification became not clear.

[0108]

[Evaluation result 3]

About the reversibility multicolor record medium of the above-mentioned example 1, record and elimination were performed repeatedly 100 times, the laser light of three kinds of wavelength, 795nm, the wavelength of 860nm, and the wavelength

of 980nm, was irradiated after that, color specification was performed, and the chromaticity was evaluated. An evaluation result is shown in the following table 3. [0109]

[Table 3]



[0110]

As shown in the above-mentioned table 3, when the laser light of predetermined wavelength was irradiated after the reversibility multicolor record medium of an example 1 performed record and elimination repeatedly 100 times, it could make the desired recording layer have been able to color, and was able to be expressed as image quality equivalent to the first stage.

[0111]

**[Effect of the Invention]**

According to the reversibility multicolor record medium of this invention, by irradiating the infrared radiation which made wavelength selection, the desired recording layer was made to generate heat alternatively, conversion with a reversible coloring condition and a decolorization condition could be performed, and clear image display was obtained. Moreover, when informational record and elimination were performed repeatedly, image quality equivalent to the first stage was acquired.

[0112]

Moreover, according to this invention approach, the image of high quality without a color fogging was recordable by making order carry out a laminating on a

support substrate from the recording layer containing optical-thermal-conversion ingredient which has absorption in long wavelength.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The outline sectional view of an example of the reversibility multicolor record medium of this invention is shown.

[Drawing 2] The absorption spectrum of cyanine dye is shown.

[Drawing 3] The outline sectional view of the reversibility multicolor record medium produced in the example 1 of a comparison is shown.

[Description of Notations]

1 [ .. The 1st recording layer, 12 / .. The 2nd recording layer, 13 / .. 14 The 3rd recording layer, 15 / .. A thermal break, 16 / .. A protective layer, 20 / .. A reversibility multicolor record medium, 21 / .. The 1st recording layer, 22 / .. The 2nd recording layer, 23 / .. 24 The 3rd recording layer, 25 / .. A thermal break, 26 / .. Protective layer ] .... A support substrate, 2 .. A support substrate, 10 .. A reversibility multicolor record medium, 11

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The outline sectional view of an example of the reversibility multicolor record medium of this invention is shown.

[Drawing 2] The absorption spectrum of cyanine dye is shown.

[Drawing 3] The outline sectional view of the reversibility multicolor record medium produced in the example 1 of a comparison is shown.

[Description of Notations]

1 [ .. The 1st recording layer, 12 / .. The 2nd recording layer, 13 / .. 14 The 3rd recording layer, 15 / .. A thermal break, 16 / .. A protective layer, 20 / .. A reversibility multicolor record medium, 21 / .. The 1st recording layer, 22 / .. The

2nd recording layer, 23 / .. 24 The 3rd recording layer, 25 / .. A thermal break, 26  
/ .. Protective layer ] .... A support substrate, 2 .. A support substrate, 10 .. A  
reversibility multicolor record medium, 11

---

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-155010

(P2004-155010A)

(43) 公開日 平成16年6月3日 (2004.6.3)

(51) Int.C17

B41M 5/26  
B41J 2/32  
B41M 5/30  
B41M 5/34  
B42D 15/10

F 1

B41M 5/18  
B42D 15/10  
B42D 15/10  
B41M 5/18  
B41M 5/18

D 501D 501K 101A E

テーマコード(参考)

2C005

2H026

審査請求 未請求 請求項の数 7 O.L. (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2002-322105 (P2002-322105)

(22) 出願日

平成14年11月6日 (2002.11.6)

(71) 出願人

000002185  
ソニー株式会社  
東京都品川区北品川6丁目7番35号

(74) 代理人

100090527  
弁理士 鎌野 千恵子

(72) 発明者

坪井 寿憲  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソ  
ニー株式会社内

(72) 発明者

岸井 典之  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソ  
ニー株式会社内

(72) 発明者

栗原 研一  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソ  
ニー株式会社内

最終頁に続く

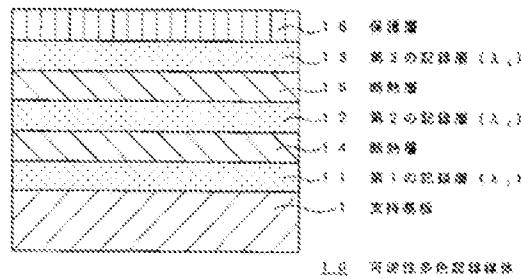
(64) 【発明の名称】可逆性多色記録媒体、及びこれを用いた記録方法

## (67) 【要約】

【課題】色かぶりの無い明瞭なコントラストを有し、繰り返して記録と消去を行った場合においても色劣化の無い可逆性多色感熱記録媒体とこれを用いた記録方法を提供する。

【解決手段】支持基板1の面方向に、発色色調の異なる複数の可逆性感熱発色性組成物を、それぞれ含有する記録層1-1～1-3が分離・積層形成され、複数の可逆性感熱発色性組成物は、それぞれ異なる波長域の赤外線を吸収して発熱する光-熱変換材料を含有し、記録層1-1～1-3に含まれる光-熱変換材料の吸収ピーク波長は、支持基板1に最も近傍に形成されている層が最も長波長であり、積層順に表面に向かうに従って短波長となる可逆性多色記録媒体を提供する。

【選択図】 図1



L&amp;E 可逆性多色記録媒体

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

支持基板の面方向に、発色色調の異なる複数の可逆性感熱発色性組成物を、それぞれ含有する記録層が、分離・積層形成されてなり、

上記複数の可逆性感熱発色性組成物は、それぞれ異なる波長域の赤外線を吸収して発熱する光-熱変換材料を含有しており、

上記記録層に含まれる光-熱変換材料の吸収ピーク波長は、上記支持基板の最も近傍に形成されている層が最も長波長であり、積層順に表層に向かうに従って短波長となることを特徴とする可逆性多色記録媒体。

## 【請求項 2】

上記光-熱変換材料の少なくともひとつが、シアニン系色素またはフタロシアニン系色素であることを特徴とする請求項 1 に記載の可逆性多色記録媒体。10

## 【請求項 3】

上記支持基板の面方向に、上記複数の記録層が、それぞれ断熱層を介して積層形成されたことを特徴とする請求項 1 に記載の可逆性多色記録媒体。

## 【請求項 4】

最表面に保護層が形成されていることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の可逆性多色記録媒体。

## 【請求項 5】

上記記録層には、電子供与性を有する星色性化合物と、電子受容性を有する顕・減色剤とが含有されてなり、20

上記電子供与性を有する星色性化合物と、上記電子受容性を有する顕・減色剤との間の可逆的反応により、上記記録層が発色あるいは消色の二状態に可逆的に変化するようになされていることを特徴とする上記請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の可逆性多色記録媒体。

## 【請求項 6】

支持基板の面方向に、発色色調の異なる複数の可逆性感熱発色性組成物を、それぞれ含有する記録層が、分離・積層形成されてなり、上記複数の可逆性感熱発色性組成物は、それぞれ異なる波長域の赤外線を吸収して発熱する光-熱変換材料を含有し、上記記録層に含まれる光-熱変換材料の吸収ピーク波長は、上記支持基板の最も近傍に形成されている層が最も長波長であり、積層順に表層に向かうに従って短波長となるようにした可逆性多色記録媒体を用いて、30

加熱処理を施して予め上記記録層全体を消色状態にしておき、

所望の画像情報に応じ、上記記録層のうちの選択されたものに対応して選択された波長領域の赤外線を照射して露光を行い、

上記記録層を発熱せしめ、選択的に発色化されることにより、上記画像情報の記録を行うことを特徴とする可逆性多色記録媒体の記録方法。

## 【請求項 7】

支持基板の面方向に、発色色調の異なる複数の可逆性感熱発色性組成物を、それぞれ含有する記録層が、分離・積層形成されてなり、上記複数の可逆性感熱発色性組成物は、それぞれ異なる波長域の赤外線を吸収して発熱する光-熱変換材料を含有し、上記記録層に含まれる光-熱変換材料の吸収ピーク波長は、上記支持基板の最も近傍に形成されている層が最も長波長であり、積層順に表層に向かうに従って短波長となるようにした可逆性多色記録媒体を用いて、40

加熱処理を施して予め上記記録層全体を発色状態にしておき、

所望の画像情報に応じ、上記記録層のうちの選択されたものに対応して選択された波長領域の赤外線を照射して露光を行い、

上記記録層を発熱せしめ、選択的に消色化することにより、上記画像情報の記録を行うことを特徴とする可逆性多色記録媒体の記録方法。

## 【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は画像またはデータを記録するための可逆性多色記録媒体、およびこれを用いた記録方法に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

近年、地図環境的な見地から、リライタブル記録技術の必要性が強く認識されている。コンピューターのネットワーク技術、通信技術、OA機器、記録メディア、記憶メディア等の進歩を背景としてオフィスや家庭でのペーパーレス化が進んでいる。

**【0003】**

印刷物に替わる表示媒体のひとつである。熱により可逆的に情報の記録や消去が可能な記録媒体、いわゆる可逆性感熱記録媒体は、各種プリベイドカード、ポイントカード、クレジットカード、ICカード等の普及に伴い、残額やその他の記録情報等の可視化、可読化の用途において実用化されており、さらには、複写機およびプリンター用途においても実用化されつつある。

10

**【0004】**

上記のような可逆性感熱記録媒体およびこれを用いた記録方法に関しては、例えば下記特許文献1～4等に記載されている。これらは、いわゆる低分子分散タイプ。すなわち樹脂母材中に有機低分子物質を分散させた記録媒体であり、熱履歴により光の散乱を変化させ、記録層を白覆あるいは透明状態に変化させるものであるため、画像形成部と画像未形成部のコントラストが不充分であるという欠点を有しているため、記録層の下に反射層を設けることにより、コントラストを向上させた媒体のみが実用化されている。

20

**【0005】**

一方、例えば下記特許文献5～9には、ロイコ染料タイプ。すなわち樹脂母材中に電子供与性呈色性化合物であるロイコ染料と、顯・減色剤とが分散された記録層を有する記録媒体、およびこれを用いた記録方法が開示されている。これらにおいて、顯・減色剤としては、ロイコ染料を発色させる酸性基と、発色したロイコ染料を消色させる塩基性基を有する呈色性化合物、または長鎖アルキルをもつフェノール化合物などが用いられている。この記録媒体および記録方法は、ロイコ染料自体の発色を利用するため、低分子分散タイプに比較してコントラスト、視認性が良好であり、近年広く実用化されつつある。

30

**【0006】**

上記各特許文献により開示されている従来技術においては、母材の材料の色すなわち地肌の色と、熱により変色した色の二種類の色のみしか表現することができない。しかし近年では、視認性やファッショナビリティ向上のために、多色画像の表示や各種データを色識別して記録したりすることへの要求が非常に高まっている。

これに対し、上記従来方法を応用し、かつ多色画像の表示を行う記録方法が種々提案されている。

**【0007】**

下記特許文献10～12においては、多色に塗り分けられた層や粒子を、低分子分散タイプの記録層で可視化あるいは隠蔽することで、多色表示を行う記録媒体、およびこれを用いた記録方法が開示されている。しかしこのような構成の記録媒体においては、記録層が下層の色を完全に隠蔽することはできず、母材の色が透けてしまい、高いコントラストが得られなかった。

40

**【0008】**

下記特許文献13、14においては、ロイコ染料を用いた可逆性感熱多色記録媒体に関する開示がなされているが、面内に色相の異なる繰り返し単位を有するものであるため、各色相が実際に記録される面積比が小さい。その結果、記録した画像は非常に暗い、または薄い画像しか得ることはできないという問題があった。

**【0009】**

下記特許文献15～23においては、発色温度、消色温度、冷却速度などが異なるロイコ

50

染料を用いた記録層を分離、独立した状態で形成された構成の可逆性感熱多色記録媒体に関する開示がなされている。

しかし、サーマルヘッドなどの記録熱源による温度コントロールが困難なうえ、良好なコントラストが得られず、色のかぶりを避けられないという問題を有している。さらには、三色以上の多色化をサーマルヘッド等による加熱温度および／または加熱後の冷却速度の違いのみでコントロールするのは非常に困難である。

【0010】

一方、下記特許文献24においては、ロイコ染料を用いた記録層を、分離、独立した状態で形成した構成の可逆性感熱多色記録媒体において、レーザー光による光-熱変換によって、任意の記録層のみを加熱、発色させる記録方法に関する開示がなされている。この方法によれば、光-熱変換層の波長選択性の効果により、任意の記録層のみ発色させることができ、従来の可逆性多色記録媒体で問題であった、色のかぶりの問題が解決できる可能性がある。

10

【0011】

しかし、上記各特許文献では、レーザー光吸収波長と光-熱変換層の積層順に関する検討はなされておらず、完全に所望の色のみを発色させることに関しては不充分であり、色のかぶりの問題は未だ充分解決されていなかった。

【0012】

【特許文献1】

特開昭54-119377号公報

20

【特許文献2】

特開昭55-154198号公報

【特許文献3】

特開昭63-39377号公報

【特許文献4】

特開昭63-41186号公報

30

【特許文献5】

特開平2-188293号公報

【特許文献6】

特開平2-188294号公報

【特許文献7】

特開平5-124360号公報

【特許文献8】

特開平7-108761号公報

【特許文献9】

特開平7-188294号公報

【特許文献10】

特開平5-62189号公報

【特許文献11】

特開平8-80682号公報

40

【特許文献12】

特開2000-198275号公報

【特許文献13】

特開平8-58245号公報

【特許文献14】

特開2000-25338号公報

【特許文献15】

特開平6-305247号公報

【特許文献16】

特開平6-328844号公報

50

## 【特許文献 17】

特開平 6-79970 号公報

## 【特許文献 18】

特開平 8-164669 号公報

## 【特許文献 19】

特開平 8-300825 号公報

## 【特許文献 20】

特開平 9-52445 号公報

## 【特許文献 21】

特開平 11-138997 号公報

10

## 【特許文献 22】

特開 2001-162941 号公報

## 【特許文献 23】

特開 2002-59654 号公報

20

## 【特許文献 24】

特開 2001-1645 号公報

## 【0013】

## 【発明が解決しようとする課題】

上述したように多色感熱記録への要望は大きく、研究が盛んに行われているが、実用的に満足できる記録特性を有する記録媒体、あるいは記録方式は未だ見いだされていないのが現状である。

20

## 【0014】

そこで本発明においては、このような従来技術の問題に鑑みて、色かぶりが無く、明瞭な発消色およびコントラストを有し、かつ実用上問題のない画像安定性を持ち、任意の色調を繰り返して発色・消去可能な可逆性多色感熱記録媒体を用いた記録方法を提供する。

30

## 【0015】

## 【課題を解決するための手段】

本発明の可逆性多色記録媒体は、支持基板の面方向に、発色色調の異なる複数の可逆性感熱発色性組成物を、それぞれ含有する記録層が、分離・積層形成され、複数の可逆性感熱発色性組成物は、それぞれ異なる波長域の赤外線を吸収して発熱する光-熱変換材料を含有し、記録層に含まれる光-熱変換材料の吸収ピーク波長は、支持基板の最も近傍に形成されている層が最も長波長であり、積層順に表層に向かうに従って短波長となるものとする。

30

## 【0016】

本発明の可逆性多色記録媒体の記録方法は、支持基板の面方向に、発色色調の異なる複数の可逆性感熱発色性組成物を、それぞれ含有する記録層が、分離・積層形成され、複数の可逆性感熱発色性組成物は、それぞれ異なる波長域の赤外線を吸収して発熱する光-熱変換材料を含有し、記録層に含まれる光-熱変換材料の吸収ピーク波長は、支持基板の最も近傍に形成されている層が最も長波長であり、積層順に表層に向かうに従って短波長となる可逆性多色記録媒体を用いて、先ず、加熱処理を施して予め記録層全体を消色状態にしておき、次に、所望の画像情報に応じ、記録層のうちの選択されたものに對応して選択された波長領域の赤外線を照射して露光を行い、記録層を発熱せしめ、選択的に発色化することにより、画像情報の記録を行うものとする。

40

## 【0017】

また、本発明の可逆性多色記録媒体の記録方法は、支持基板の面方向に、発色色調の異なる複数の可逆性感熱発色性組成物を、それぞれ含有する記録層が、分離・積層形成され、複数の可逆性感熱発色性組成物は、それぞれ異なる波長域の赤外線を吸収して発熱する光-熱変換材料を含有し、記録層に含まれる光-熱変換材料の吸収ピーク波長は、支持基板の最も近傍に形成されている層が最も長波長であり、積層順に表層に向かうに従って短波長となる可逆性多色記録媒体を用いて、先ず、加熱処理を施して予め上記記録層全体を発

50

色状態にしておき、次に、所望の画像情報を応じ、記録層のうちの選択されたものに対応して選択された波長領域の赤外線を照射して露光を行い、記録層を発熱せしめ、選択的に消色化することにより、画像情報の記録を行うものとする。

【0018】

本発明によれば、波長選択した赤外線を照射することにより、任意の記録層を選択的に発熱せしめ、明瞭で可逆的な発色状態と消色状態との変換を行うことができ、繰り返して情報の記録および消去を行った場合においても色かぶりや退色を回避できた。

【0019】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の具体的な実施の形態について、図面を参照して説明するが、本発明の可逆性多色記録媒体およびその記録方法は、以下の例に限定されるものではない。

【0020】

図1に本発明の可逆性多色記録媒体の概略断面図を示す。

この可逆性多色記録媒体10は、支持基板1上に、第1の記録層11、第2の記録層12、および第3の記録層13が、それぞれ断熱層14、15を介して積層されており、最上層に保護層16が形成された構成を有している。

【0021】

支持基板1は、耐熱性に優れ、かつ平面方向の寸法安定性の高い材料であれば従来公知の材料を適宜使用することができる。例えばポリエチル、硬質塩化ビニル等の高分子材料の他、ガラス材料、ステンレス等の金属材料、あるいは紙等の材料から適宜選択できる。ただしオーバーヘッドプロジェクター等の透過用途以外では、支持基板1は最終的に得られる可逆性多色記録媒体10に対して情報の記録を行った際の視認性の向上を図るため、白色、あるいは金属色を有する可視光に対する反射率の高い材料によって形成することが好ましい。

【0022】

第1～第3の記録層11～13は、安定した繰り返し記録が可能な、消色状態と発色状態とを制御し得る材料を用いて形成するものとし、それぞれ異なる波長の赤外線を吸収して発熱する光一熱変換材料が含有されているものとする。

【0023】

第1～第3の記録層11～13は、例えばロイコ染料と、顕・減色剤とを樹脂母材中に分散させた塗料を塗布することによって形成する。

第1～第3の記録層11～13は、それそれが発色する所望の色に応じ、所定のロイコ染料を用いて形成する。例えば第1～第3の記録層11～13において、三原色を発色するようすれば、この可逆性多色記録媒体10全体としてフルカラー画像の形成が可能になる。

【0024】

ロイコ染料としては、既存の感熱紙用染料等を適用することができる。顕・減色剤としては、従来これらに用いられている長鎖アルキル基を有する有機酸（特開平5-124360号公報、特開平7-108761号公報、特開平7-188294号公報、特開2001-105733号公報、特開2001-113829号公報等に記載）等を適用することができる。

【0025】

第1～第3の記録層11～13は、上記のようにそれぞれ異なる波長域に吸収をもつ赤外線吸収色素を含有しているものとし、図1の可逆性多色記録媒体10においては、第1の記録層11が波長 $\lambda_1$ の赤外線を、第2の記録層12が波長 $\lambda_2$ の赤外線を、第3の記録層13が波長 $\lambda_3$ の赤外線を、それぞれ吸収して発熱する光一熱変換材料を含有しているものとする。

【0026】

また、第1～第3の記録層11～13内に含有される光一熱変換材料としては、可視波長域にほとんど吸収がない近赤外線吸収色素として一般的に用いられる、フタロシアニン系

10

20

30

40

50

染料やシアニン系染料、金属錯体染料、ジインモニウム系染料、アミニウム系染料、イミニウム系染料等を適用できる。さらに、任意の光-熱変換材料のみを発熱させるために、光-熱変換材料の吸収帯が狭く、互いに重なり合わない材料の組み合わせを選択することが好ましい。このことから、支持基板1の最も近傍に形成されている第1の記録層1-1を除いては、記録層中に、吸収スペクトルが急峻なシアニン系色素、またはフタロシアニン系色素を含有させることにより、色かぶりを防止することができる。

#### 【0027】

第1～第3の記録層1-1～1-3形成用の樹脂としては、例えばポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、エチルセルロース、ポリスチレン、スチレン系共重合体、フェノキシ樹脂、ポリエステル、芳香族ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、アクリル酸系共重合体、マレイン酸系重合体、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、デンプン等が挙げられる。これらの樹脂に必要に応じて紫外線吸収剤等の各種添加剤を併用してもよい。

10

#### 【0028】

第1～第3の記録層1-1～1-3は、上記ロイコ染料、顕・減色剤、光-熱変換材料、および各種添加剤を、溶媒を用いて上記樹脂中に溶解あるいは分散させて作製した塗料を、それぞれ所定の面に塗布することによって形成することができる。

第1～第3の記録層1-1～1-3は、膜厚1～20μm程度に形成することが望ましく、さらには1、5～15μm程度が好ましい。記録層の膜厚が薄すぎると充分な発色濃度が得られず、逆に厚過ぎると記録層の熱容量が大きくなることによって発色性や消色性が劣化するためである。

20

#### 【0029】

第1の記録層1-1と第2の記録層1-2との間、第2の記録層1-2と第3の記録層1-3との間には、それぞれ透光性の断熱層1-4、1-5を形成することが望ましい。これによって隣接する記録層の熱が伝導してしまうことが回避され、いわゆる色かぶりの発生を防止する効果が得られる。

#### 【0030】

断熱層1-4、1-5は、従来公知の透光性のポリマーを用いて形成することができる。例えばポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、エチルセルロース、ポリスチレン、スチレン系共重合体、フェノキシ樹脂、ポリエステル、芳香族ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、アクリル酸系共重合体、マレイン酸系重合体、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、デンプン等が挙げられる。これらのポリマーには必要に応じて紫外線吸収剤等の各種添加剤を併用してもよい。

30

#### 【0031】

また、断熱層1-4、1-5としては透光性の無機膜を適用することもできる。例えば、多孔質のシリカ、アルミナ、チタニア、カーボンまたはこれらの複合体等を適用すると熱伝導率の低減化が図られ好ましい。これらは、液層から膜形成できるソルーゲル法によって形成することができる。

40

#### 【0032】

断熱層1-4、1-5は、膜厚3～100μm程度に形成することが望ましく、さらには5～60μm程度が好ましい。断熱層の膜厚が薄すぎると充分な断熱効果が得られず、膜厚が厚すぎると、後述する記録媒体全体を均一加熱する際に熱伝導性が劣化したり、透光性が低下したりするためである。

#### 【0033】

保護層1-6は、従来公知の紫外線硬化性樹脂や熱硬化性樹脂を用いて形成することができ、膜厚は0、1～20μm、さらには0、5～5μm程度とすることが望ましい。保護層1-6の膜厚が薄すぎると充分な保護効果が得られず、厚すぎると、記録媒体全体を均一加

50

熱する際に伝熱しにくくなるという不都合が生じるためである。

【0034】

次に、図1に示した可逆性多色記録媒体10を用いて、多色記録を行う原理について説明する。

【0035】

先ず、多色記録の第1の原理を説明する。

図1に示した可逆性多色記録媒体10を、各記録層が消色する程度の温度、例えば120°C程度の温度で全面加熱し、第1～第3の記録層11～13を予め消色状態にしておく。すなわちこの状態においては、支持基板1の色が露出している状態となっているものとする。

10

【0036】

次に可逆性多色記録媒体10の任意の部分に、波長および出力を任意に選択した赤外線を半導体レーザー等により照射する。

例えば第1の記録層11を発色させる場合には、波長 $\lambda_1$ の赤外線を第1の記録層11が発色温度に達する程度のエネルギーで照射し、光-熱変換材料を発熱させて、電子供与性顔色化合物と電子供与性顔・減色剤との間の発色反応を起こさせ、照射部分を発色させる。

同様に、第2の記録層12および第3の記録層13についても、それぞれ波長 $\lambda_2$ 、 $\lambda_3$ の赤外線を発色温度に達する程度のエネルギーを照射してそれぞれの光-熱変換材料を発熱させて照射部分を発色させることができる。このようにすることによって、可逆性多色記録媒体10の任意の部分を発色させることができ、フルカラー画像形成や種々の情報の記録が可能となる。

20

【0037】

また、上記のようにして発色させた記録層において、さらに任意の波長の赤外線を、第1～第3の記録層11～13が消色温度に達する程度のエネルギーで照射し、それぞれの光-熱変換材料を発熱させて、電子供与性顔色化合物と電子供与性顔・減色剤との間の消色反応を起こさせることによって、消色化させることができる。

【0038】

更に、上述のようにして一部を着色化、あるいは消色化させた可逆性多色記録媒体10の全体を、全ての記録層が消色する程度の温度、例えば120°Cで一様に加熱することによって、記録情報や画像を消去することができ、上述した操作を繰り返すことによって再度記録を行うことが可能である。

30

【0039】

次に、多色記録の第2の原理を説明する。

図1に示した可逆性多色記録媒体10を、各記録層が発色する程度の温度、例えば200°C程度の高温で全面加熱、次いで冷却し、第1～第3の記録層11～13を全て予め発色状態にしておく。

【0040】

次に可逆性多色記録媒体10の任意の部分に、波長および出力を任意に選択した赤外線を半導体レーザー等により照射する。

40

例えば第1の記録層11を消色させる場合には、波長 $\lambda_1$ の赤外線を第1の記録層11が消色する程度のエネルギーで照射し、光-熱変換材料を発熱させて記録層11を消色状態とする。同様に、第2の記録層12および第3の記録層13についても、それぞれ波長 $\lambda_2$ 、 $\lambda_3$ の赤外線を、消色温度に達する程度のエネルギーで照射してそれぞれの光-熱変換材料を発熱させて照射部分を消色させることができる。このようにすることによって、可逆性多色記録媒体10の任意の部分を消色させることができ、フルカラー画像形成や種々の情報の記録が可能となる。

【0041】

また、上記のようにして消色させた記録層において、さらに任意の波長の赤外線を、第1～第3の記録層11～13が発色温度に達する程度のエネルギーで照射し、それぞれの光

50

…熱変換材料を発熱させて、電子供与性の黒色化合物と電子供与性の顔・減色剤との間の発色反応を起こさせることによって、発色化させることができる。

【0042】

更に、上述のようにして一部を発色化あるいは消色化させた可逆性多色記録媒体10の全体を、全ての記録層が着色する程度の温度、例えば200℃で一様に加熱し、次いで冷却することによって、記録情報や画像を消去することができ、上記操作を繰り返し行うことによって、再度記録が可能となる。

【0043】

本発明の可逆性多色記録媒体10に対して、上述した記録方法のうち、いずれの方法を適用するかは、記録層の特性、記録光源の性能に応じて適宜選択する。例えば、記録層を高温で加熱し発色状態としておき、それ以下の温度で消色する、いわゆるポジ型の層として形成してもよく、高温で消色状態としておき、それ以下の温度で発色する、いわゆるネガ型の層として形成してもよい（例えば特開平8-197853号公報）。

10

【0044】

次に、本発明の可逆性多色記録媒体10を構成する記録層の積層順について説明する。

図2に、第1の記録層11～第3の記録層13にそれぞれ含有されている光-熱変換材料の一例のシアニン系色素の吸収スペクトルを示す。

図に示すように、吸収スペクトルは、吸収ピークの長波長側は非常にシャープであるが、短波長側は比較的なだらかである。

20

【0045】

図2に示すように、照射する赤外線の波長は $\lambda_3 < \lambda_2 < \lambda_1$ である。本発明の可逆性多色記録媒体10は、図1に示すように、支持基板1上に、吸収ピーク波長が、それぞれ $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$ 、 $\lambda_3$ である第1の記録層11～第3の記録層13が順次積層されている。すなわち、支持基板1側から、吸収ピーク波長が長い光-熱変換材料（赤外線吸収剤）を含有する記録層から順に積層されているものとする。

【0046】

このような構成の可逆性多色記録媒体においては、波長 $\lambda_3$ の赤外線を照射したとき、第3の記録層13のみで吸収されて発熱し、この第3の記録層13のみ発色させることができる。同様に、 $\lambda_3$ よりも長い波長 $\lambda_2$ の赤外線を照射したとき、第3の記録層13においては吸収されずに透過し、第2の記録層12のみで吸収されて発熱し、この第2の記録層12のみを発色させることができる。

30

また、 $\lambda_2$ 、 $\lambda_3$ よりも長い波長 $\lambda_1$ の赤外線を照射したとき、第3の記録層13および第2の記録層12においては吸収されずに透過し、第1の記録層11のみで吸収されて発熱し、この第1の記録層11のみを発色させることができる。

30

【0047】

これに対して、図3に示すように、吸収ピーク波長が、それぞれ $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$ 、 $\lambda_3$ （ $\lambda_3 < \lambda_2 < \lambda_1$ ）である第1の記録層21～第3の記録層23を、支持基板2側から第3の記録層23、第2の記録層22、第1の記録層21のように、吸収ピーク波長が短い光-熱変換材料（赤外線吸収剤）を含有する記録層から順に積層されている構成の記録媒体20を作製した。

40

【0048】

この記録媒体20に対して、波長 $\lambda_1$ の赤外線を照射した場合には、第1の記録層21のみで吸収され発熱し、第1の記録層21のみ発色させることができる。

しかしながら、波長 $\lambda_2$ の赤外線を照射した場合には、図2に示したように、シアニン系色素、フタロシアニン系色素の吸収スペクトルは、吸収ピークの短波長側では比較的なだらかであるため、第2の記録層22に到達する前に、上層の第1の記録層21で吸収され、第1の記録層21を発色させてしまう。

同様に、波長 $\lambda_3$ の赤外線を照射した場合には、第3の記録層23に到達する前に、上層の第1の記録層21および第2の記録層22で吸収され、これらの記録層を発色させてしまう。

50

このように、吸収ピーク波長が短い光-熱変換材料（赤外線吸収剤）を含有する記録層の上層に吸収ピーク波長が長い光-熱変換材料（赤外線吸収剤）を含有する記録層を積層すると、所望の記録層のみを発色させることができず、色かぶりが発生する。

【0049】

上述したように、光-熱変換材料として近赤外吸収色素を用いる場合には、色素の吸収スペクトルの形状と、光-熱変換材料を含有する記録層の積層順を考慮し、支持基板側から、吸収ピーク波長が長い光-熱変換材料（赤外線吸収剤）を含有する記録層から順次積層することにより、発色色調のかぶりを防止することが可能となる。

【0050】

また、上述したことから、支持基板の最も近傍に形成する記録層を除いては、吸収スペクトルにおいて吸収ピークの長波長側がシャープな、シアニン系色素またはフタロシアニン系色素を用いるのが好ましい。

【0051】

【実施例】

次に、本発明について具体的な実施例および比較例を挙げて説明するが、本発明の可逆性多色記録媒体およびその記録方法は、以下に示す例に限定されるものではない。

【0052】

【実施例1】

この例においては、図1に示すように、支持基板1上に第1の記録層1-1、断熱層1-4、第2の記録層1-2、断熱層1-5、第3の記録層1-3、および保護層1-6が順次積層された、いわゆる3層の可逆性記録層を有する記録媒体を作製した。

【0053】

支持基板1として、厚さ1mmの白色のポリエチレンテレフタレート基板を用意した。次に第1の記録層1-1として、支持基板1上に下記組成物をワイヤーバーで塗布し、110°Cにて5分間加熱乾燥処理を施し、シアンに発色させることのできる記録層を膜厚6μmに形成した。

第1の記録層1-1の波長980nmの光における吸光度は1.0であった。

【0054】

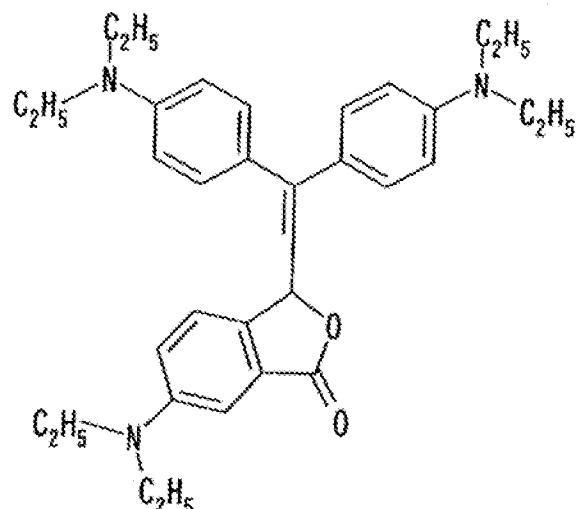
（組成物）

ロイコ染料（山田化学工業製：H-3035（下記（化1））：1重量部

30

【0055】

【化1】



40

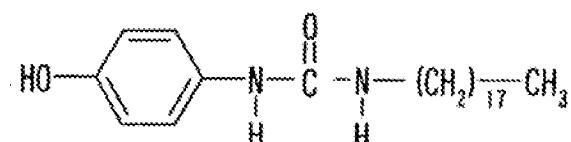
【0056】

顯・減色剤（下記（化2）に示す物質）：4重量部

50

【0057】

【化 2】



【0058】

塩化ビニル酢酸ビニル共重合体：10重量部  
 (塩化ビニル90%、酢酸ビニル10%、平均分子量(M、W.) 115000) 10  
 シアニン系赤外吸収色素：0、30重量部  
 (H. W. S A N D S 社製、S D A 8 9 5 6、記録層中の吸収波長ピーク980nm)  
 テトラヒドロフラン(THF)：140重量部

【0059】

上述のようにして形成した第1の記録層11上に、ポリビニルアルコール水溶液を塗布、乾燥して膜厚20μmの断熱層14を形成した。

【0060】

断熱層14上に、第2の記録層12として下記組成物をワイヤーバーで塗布し、110℃にて5分間加熱乾燥処理を施し、マゼンダに発色させることのできる層を膜厚6μmに形成した。

第2の記録層12の波長860nmの光における吸光度は1.0であった。

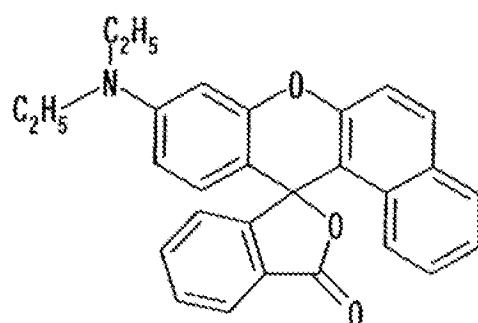
【0061】

(組成物)

ロイコ染料(保土ヶ谷化学社製：Red DCF(下記(化3))：2重量部

【0062】

【化3】

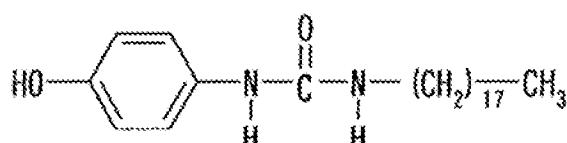


【0063】

顔・減色剤(下記(化4)に示す物質)：4重量部

【0064】

【化4】



【0065】

塩化ビニル酢酸ビニル共重合体：10重量部  
 (塩化ビニル90%、酢酸ビニル10%、M、W. 115000)  
 シアニン系赤外吸収色素：0、12重量部

10

20

30

40

50

（株）生物化学会研究所製、N K - 5706、記録層中の吸収波長ピーク 860 nm  
テトラヒドロフラン (THF) : 140 重量部

【0066】

上述のようにして形成した第2の記録層12上に、ポリビニルアルコール水溶液を塗布、乾燥して膜厚20 μmの断熱層15を形成した。

【0067】

上記断熱層15上に、第3の記録層13として下記組成物をワイヤーバーで塗布し、110°Cにて5分間加熱乾燥処理を施し、イエローに発色させることのできる層を膜厚6 μmに形成した。

第3の記録層13の波長795 nmの光における吸光度は1.0であった。 10

【0068】

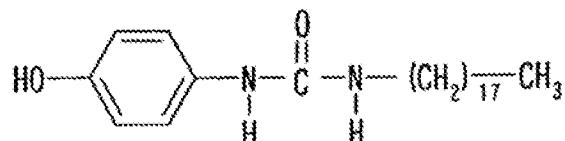
（組成物）

ロイコ染料（フルオラン化合物： $\lambda_{\text{max}} = 490 \text{ nm}$ ）：2 重量部

顯・滅色剤（下記【化5】に示す物質）：4 重量部

【0069】

【化5】



20

【0070】

塩化ビニル酢酸ビニル共重合体：10 重量部

（塩化ビニル90%、酢酸ビニル10%、M.W. 115000）

シアニン系赤外吸収色素：0.08 重量部

（日本化薬製、CY-10、記録層中の吸収波長ピーク795 nm）

テトラヒドロフラン (THF) : 140 重量部

【0071】

上記第3の記録層13上に、紫外線硬化性樹脂を用いて膜厚約2 μmの保護層16を形成し、目的とする可逆性多色記録媒体10を作製した。 30

【0072】

上述のようにして作製した可逆性多色記録媒体10を、120°Cに加熱したセラミックスバーを用いて一様に加熱し、第1～第3の記録層11～13を消色状態にしたものをサンプルとした。

【0073】

（実施例2）

上記実施例1において作製した可逆性多色記録媒体10を、180°Cに加熱したセラミックスバーを用いて加熱し、続いて冷却し、第1の記録層11、第2の記録層12、および第3の記録層13を、いずれも予め発色化させたものをサンプルとした。 40

【0074】

（比較例1）

この例においては、実施例1の可逆性多色記録媒体10とは、近赤外線吸収色素を含有する記録層の順番を変えて、記録媒体を作製した。

図3に本比較例における可逆性多色記録媒体の概略断面図を示す。

支持基板2として、厚さ1 mmの白色のポリエチレンテレフタレート基板を用意した。

次に支持基板2上に、第3の記録層23として下記組成物をワイヤーバーで塗布し、110°Cにて5分間加熱乾燥処理を施し、シアンに発色させることのできる記録層を膜厚6 μmに形成した。

第3の記録層23の波長795 nmの光における吸光度は1.0であった。 50

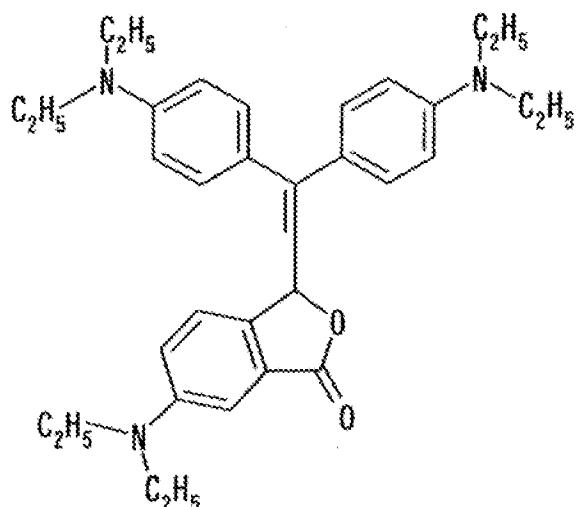
【0075】

(組成物)

ロイコ染料(山田化成工業製: H-3035(下記(化6))): 1重量部

【0076】

【化6】



10

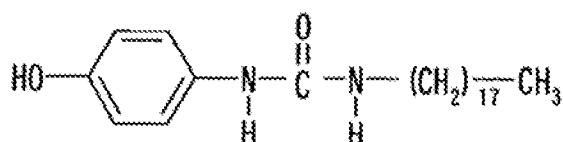
20

【0077】

顯・減色剤(下記(化7)に示す物質): 4重量部

【0078】

【化7】



30

【0079】

塩化ビニル酢酸ビニル共重合体: 10重量部

(塩化ビニル90%、酢酸ビニル10%、平均分子量(M.W.)116000)

シアニン系赤外吸収色素: 0.08重量部

(日本化薬製、CY-10、記録層中での吸収波長ピーク795nm)

テトラヒドロフラン(THF): 140重量部

【0080】

上述のようにして形成した第3の記録層23上に、ポリビニルアルコール水溶液を塗布、乾燥して膜厚2.0μmの断熱層24を形成した。

【0081】

上記断熱層24上に、第2の記録層22として下記組成物をワイヤーバーで塗布し、110℃で5分間加熱乾燥処理を施し、マゼンダに発色させることのできる層を膜厚6μmに形成した。

第2の記録層22の、波長860nmの光における吸光度は1.0であった。

【0082】

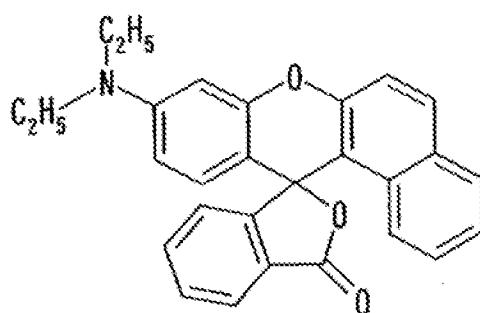
(組成物)

ロイコ染料(保土ヶ谷化学社製: Red-DCP(下記(化8))): 2重量部

【0083】

【化8】

40



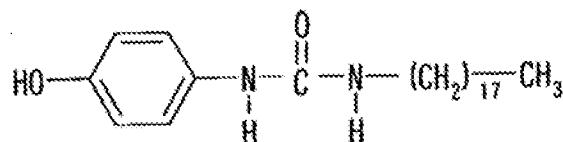
10

## 【0084】

顕・減色剤（下記【化9】に示す物質）：4重量部

## 【0085】

## 【化9】



## 【0086】

20

塩化ビニル酢酸ビニル共重合体：10重量部

（塩化ビニル90%、酢酸ビニル10%、M.W. 115000）

シアニン系赤外吸収色素：0、12重量部

（林原生物化学研究所製、NK-5706、記録層中での吸収波長ピーク860nm）

テトラヒドロフラン（THF）：140重量部

## 【0087】

上述のようにして形成した第2の記録層22上に、ポリビニルアルコール水溶液を塗布、乾燥して膜厚20μmの断熱層25を形成した。

## 【0088】

30

断熱層25上に、第1の記録層21として下記組成物をワイヤーバーで塗布し、110℃にて5分間加熱乾燥処理を施し、イエローに発色させることのできる層を膜厚6μmに形成した。

第1の記録層21の、波長980nmの光における吸光度は1.0であった。

## 【0089】

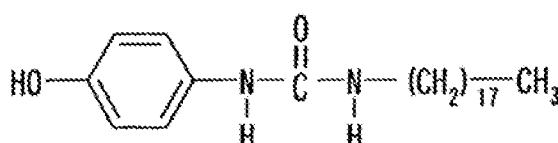
## （組成物）

ロイコ染料（フルオラン化合物：λmax = 490nm）：2重量部

顕・減色剤（下記【化10】に示す物質）：4重量部

## 【0090】

## 【化10】



40

## 【0091】

塩化ビニル酢酸ビニル共重合体：10重量部

（塩化ビニル90%、酢酸ビニル10%、M.W. 115000）

シアニン系赤外吸収色素：0、30重量部

（H.W. SANDS社製、SDA8956、記録層中での吸収波長ピーク980nm）

50

テトラヒドロフラン (THF) : 140 重量部

【0092】

第1の記録層21上に、紫外線硬化性樹脂を用いて膜厚約2μmの保護層26を形成し、目的とする可逆性多色記録媒体20を作製した。

【0093】

上述のようにして作製した可逆性多色記録媒体を、120℃に加熱したセラミックスバーを用いて一様に加熱し、第1の記録層21、第2の記録層22、および第3の記録層23を消色状態にしたものをサンプルとした。

【0094】

(比較例2)

上述した比較例1において作製した可逆性多色記録媒体20を、180℃に加熱したセラミックスバーを用いて加熱し、続いて冷却し、第1の記録層21、第2の記録層22、および第3の記録層23を、いずれも予め発色化させたものをサンプルとした。

10

【0095】

上述のようにして作製した各記録媒体のサンプルについて、下記に示す記録方法1、記録方法2によりベタ画像の記録を行い、色調測定評価および繰り返し記録消去の特性評価を行った。

【0096】

(記録方法1)

上述した実施例1および比較例1において作製した可逆性多色記録媒体サンプルの任意の位置に、波長795nm出力300mW、波長860nm出力500mW、波長980nm出力550mW、スポット形状20μm×200μmの半導体レーザー光を、それぞれ単独または同時に、4000mm/secの速度でスキャンさせながら照射することで線を記録した。これを20μm間隔で繰り返し、結果としてベタ画像を記録した。

20

【0097】

(記録方法2)

上述した実施例2、および比較例2において作製した可逆性多色記録媒体サンプルの任意の位置に、波長795nm出力300mW、波長860nm出力500mW、波長980nm出力550mW、スポット形状50μm×200μmの半導体レーザー光を、それぞれ単独または同時に、4000mm/secの速度でスキャンさせながら照射することで線を記録した。これを30μm間隔で繰り返し、結果としてベタ画像を記録した。

30

【0098】

(色調測定)

上記(記録方法1)および(記録方法2)により記録されたサンプルについて、積分線を装着した自己分光光度計で反射率を測定し、記録された画像のD光線に対する色度を求めた。

【0099】

(繰り返し特性評価)

可逆性多色記録媒体サンプルの任意の位置に、上記(記録方法1)によりベタ画像を記録し、120℃のセラミックバーで消去する試験を、各記録媒体の同じ位置に対して、100回繰り返し行った。記録を行った位置の色調を上記(色調測定)に示す方法で評価した。

40

【0100】

(評価結果1)

上記実施例1および比較例1において作製した可逆性多色記録媒体について、上記(記録方法1)により書き込みを行い、記録された画像の色調を評価した結果を、下記表1に示す。

なお、表1においては照射したレーザー光を○、照射しなかったレーザー光を×で表した。

【0101】

50

【表1】

サンプル	照射するレーザー光の波長			色度			色調
	800nm	860nm	980nm	L*	a*	b*	
実施例1	○	×	×	85.4	0.74	71.8	イエロー
	×	○	×	58.0	76.3	-26.6	マゼンダ
	×	×	○	70.1	-42.1	-39.1	シアン
	○	○	×	50.2	62.5	32.9	レッド
	×	○	○	29.1	39.8	-66.3	ブルー
	○	×	○	54.1	-55.2	25.6	グリーン
	○	○	○	27.2	2.91	-5.04	ブラック
	×	×	×	97.4	-3.06	-3.02	ホワイト
比較例1	×	×	○	85.3	0.76	72.1	イエロー
	×	○	×	73.2	27.06	40.0	レッド
	○	×		71.3	-5.17	29.8	グレー

10

## 【0102】

上記表1に示すように、実施例1の可逆性多色記録媒体においては、三種類の波長のレーザー光を単独で照射したときには、それぞれに吸収ピークをもつ所定の記録層のみを発色させることができ、明瞭な色調および画像が得られた。また、三種類の波長のレーザー光のうちの二種類以上を組み合わせて照射した場合においても、それぞれのレーザー光に吸収ピークをもつ所定の記録層を発色させることができ、レッド、グリーン、ブルー、ブラックのような合成色が得られ、明瞭なフルカラー表示を行うことができた。

20

## 【0103】

一方、比較例1の可逆性多色記録媒体においては、波長980nmのレーザー光を照射した場合においては、図3に示す第1の記録層21を発色させ、イエローの表示がなされたが、波長860nmのレーザー光を照射した場合においては、図2に示したように吸収スペクトルは吸収ピークの短波長側ではなだらかであるので、第2の記録層22のみならず、第1の記録層21も発色させてしまい、色調はレッドとなった。

20

また、波長800nmのレーザー光を照射した場合においては、同様に第3の記録層23のみならず、第1の記録層21および第2の記録層22も発色させてしまい、色調はグレーとなつた。

30

すなわち、比較例1の可逆性多色記録媒体においては、最上層記録層以外の記録層、すなわち図3中の第2および第3の記録層22、23を単独で発色させることができず、色表示が不明瞭になった。

## 【0104】

## 【評価結果2】

上記実施例2および比較例2の記録媒体について、上記(記録方法2)により書き込みを行い、記録された画像の色調を評価した結果を、下記表2に示す。

なお、表2においては照射したレーザー光を○、照射しなかったレーザー光を×で表した。

40

## 【0105】

## 【表2】

サンプル	照射するレーザー光の波長			色度			色調
	800nm	860nm	980nm	L*	a*	b*	
実施例2	○	×	×	29.2	38.8	-65.9	ブルー
	×	○	×	54.6	-54.2	25.6	グリーン
	×	×	○	50.6	64.5	31.8	レッド
	○	○	×	71.1	-42.1	-38.7	シアン
	×	○	○	85.0	0.74	71.6	イエロー
	○	×	○	57.5	76.0	-25.6	マゼンタ
	○	○	○	95.4	-3.10	-3.00	ホワイト
比較例2	×	×	×	25.1	2.77	-4.05	ブラック
	×	×	○	29.4	40.0	-65.3	ブルー
	×	○	×	50.9	-35.1	-32.9	シアン
	○	×		41.3	-10.2	16.8	グレー

## 【0106】

上記表2に示すように、実施例2の可逆性多色記録媒体においては、三種類の波長のレーザー光を単独で照射したときには、それぞれに吸収ピークをもつ所定の記録層のみを消色させることができ、所望の合成色を明瞭に表示でき、また、三種類の波長のレーザー光のうちの二種類以上を組み合わせて照射した場合においても、それぞれのレーザー光に吸収ピークをもつ所定の記録層を消色させることができ、所望の色表示が行なわれ、全体として明瞭なフルカラー表示を行うことができた。

## 【0107】

一方、比較例2の可逆性多色記録媒体においては、波長980nmのレーザー光を照射した場合においては、図3に示す第1の記録層21を消色させ、ブルーの表示がなされたが、波長860nmのレーザー光を照射した場合においては、図2に示したように吸収スペクトルは吸収ピークの短波長側ではなだらかであるので、第2の記録層22のみならず、第1の記録層21も消色させてしまい、色調はシアンとなつた。

また、波長800nmのレーザー光を照射した場合においては、同様に第3の記録層23のみならず、第1の記録層21および第2の記録層22も過色化させてしまい色調はグレーとなつた。

すなわち、比較例2の可逆性多色記録媒体においては、最上層記録層以外の記録層、すなわち図3中の第2および第3の記録層22、23を単独で消色させることができず、色表示が不明瞭になつた。

## 【0108】

## 【評価結果3】

上記実施例1の可逆性多色記録媒体について、100回繰り返して記録と消去を行い、その後795nm、波長860nm、波長980nmの三種類の波長のレーザー光を照射して色表示を行い、色度を評価した。評価結果を下記表3に示す。

## 【0109】

## 【表3】

サンプル	照射するレーザー光の波長			100回繰り返し後の色度			色調
	800nm	860nm	980nm	L*	a*	b*	
実施例1	○	×	×	81.5	0.72	69.9	イエロー
	×	○	×	56.0	74.4	-26.0	マゼンタ
	×	×	○	70.0	-41.1	-38.9	シアン

## 【0110】

上記表3に示すように、実施例1の可逆性多色記録媒体は、100回繰り返して記録と消去を行つた後においても、所定の波長のレーザー光を照射したときには所望の記録層を発

10

20

30

40

50

色させることができ、初期と同等の画質で表示を行うことができた。

#### 【0111】

##### 【発明の効果】

本発明の可逆性多色記録媒体によれば、波長選択した赤外線を照射することにより、所望の記録層を選択的に発熱せしめ、可逆的な発色状態と消色状態との変換を行うことができ、明瞭な画像表示が得られた。また、繰り返して情報の記録、および消去を行った場合においても、初期と同等の画質が得られた。

#### 【0112】

また、本発明方法によれば、長波長に吸収のある光-熱変換材料を含有した記録層から順に、支持基板上に積層させることにより色かぶりの無い高品質の画像を記録することができた。

##### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の可逆性多色記録媒体の一例の概略断面図を示す。

【図2】シアニン系色素の吸収スペクトルを示す。

【図3】比較例1で作製された可逆性多色記録媒体の概略断面図を示す。

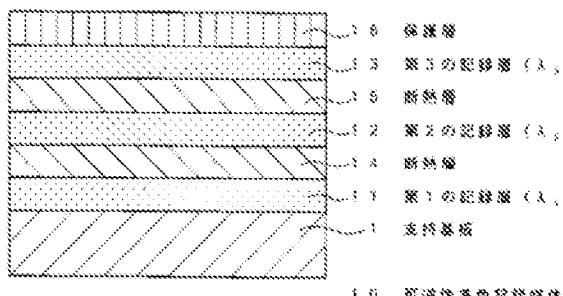
##### 【符号の説明】

1 ……支持基板、2 ……支持基板、10 ……可逆性多色記録媒体、11 ……第1の記録層、12 ……第2の記録層、13 ……第3の記録層、14, 15 ……断熱層、16 ……保護層、20 ……可逆性多色記録媒体、21 ……第1の記録層、22 ……第2の記録層、23 ……第3の記録層、24, 25 ……断熱層、26 ……保護層

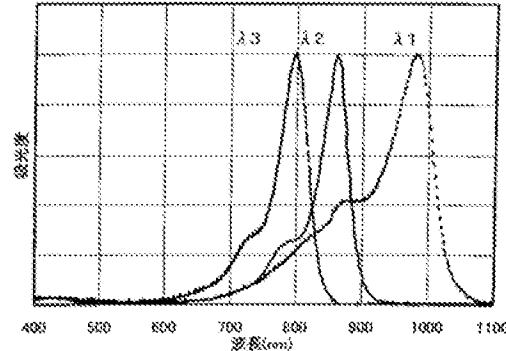
10

20

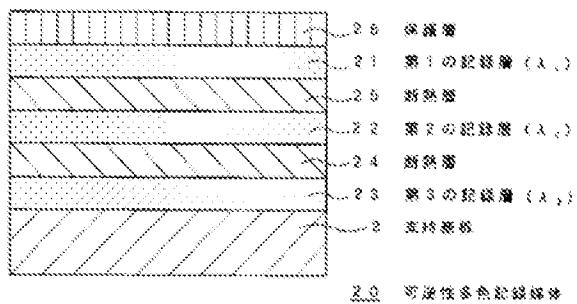
【図1】



【図2】



【図 3】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	F 1		テーマコード (参考)
	B 41 M	5/18	I 01 C
	B 41 M	5/18	F
	B 41 M	5/18	Q
	B 41 M	5/18	N
	B 41 M	5/18	I 03
	B 41 J	3/20	I 09 E

F ターム(参考) 20005 RA07 HA08 HB04 BB14 BB20 JA09 JB04 JC02 KA02 KA27

LA05 LA26

BB026 AA07 AA09 AA13 AA24 BB01 BB01 BB45 BB46 BB63 FF07

FF11 FF13